

## ⑫特許公報(B2)

平5-58068

⑬Int.Cl.<sup>5</sup>C 23 C 16/26  
C 01 B 31/06  
C 30 B 29/04

識別記号

庁内整理番号

A

7325-4K  
7003-4G  
7821-4G

⑭公告 平成5年(1993)8月25日

発明の数 1 (全3頁)

⑮発明の名称 ダイヤモンド状カーボン膜

⑯特願 昭61-147514

⑯公開 昭63-4068

⑯出願 昭61(1986)6月23日

⑯昭63(1988)1月9日

⑰発明者 藤井 和隆 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑰発明者 正畑 伸明 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑰出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号  
 ⑰代理人 弁理士 京本 直樹 外2名  
 審査官 木梨 貞男

1

2

## ⑯特許請求の範囲

1 水素含有量が20原子パーセント以上30原子パーセント以下であることを特徴とするダイヤモンド状カーボン膜。

## 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、気相から室温の基板上に析出させることのできる高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜に関する。

(従来の技術と発明が解決しようとする問題点)

気相からのダイヤモンドないしはダイヤモンド状カーボン膜の合成方法として、約2000°Cに加熱したフライメントを触媒とする方法、放電(直流、高周波、マイクロ波等)を利用した方法、イオンビーム法、スパッタ法等が知られている。これらの方の多くは、基板を約800°Cに加熱しなければならない欠点を有している。また結晶ダイヤモンド粒子の密集化により膜状にするには、長時間かかり、その表面も荒い欠点を有している。

室温付近でダイヤモンド状カーボン膜を合成した例として、1980年発行のジャーナル・オブ・ノンクリスタリン、ソリツズ誌 (Journal of Non-Crystalline Solids) 第35&36巻第435ページ記載の論文でガラスないしはモリブデンをガラス上の蒸着したものを基板に用い、アセチレンを直流グロー放電により分解し、硬質カーボン膜を合成したことを報告している。しかしながら、熱伝導

性については述べられていない。また、従来の報告では、水素含有率と熱伝導性の関係を明らかにしたものではなく、水素含有量は制御されていない。

5 ところで近年のエレクトロニクス技術の進歩は極めて著しいものがあり、高硬度で高絶縁性かつ高熱伝導性材料が種々の分野例えば磁気記録媒体表面コーティング、磁気ヘッドの表面コーティング、ICやLSIなどの電子デバイスの表面保護膜や多層配線間絶縁膜などの用途のために、必要とされている。従来の炭素膜は抵抗が低かつたり、高抵抗であっても硬度が1000kg/mm<sup>2</sup>以下と小さかつたり、熱伝導度は100w/w·k以下と小さかつたり、成膜温度が約500°C以下では性能の優れた膜が製作できないという種々の欠点を有していた。

本発明の目的は、このような従来の欠点を除去せしめて、室温で合成できる高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、水素含有量を20原子%~30原子%とすることによって、高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜が得られる。

気相からのダイヤモンドないし非晶質のダイヤモンド状カーボンの合成過程では、熱力学的に準安定な相を安定化せしめる人工的操作を要求される。特に室温付近での合成の場合、内部エネルギー

ーの高いプラズマを利用したり、イオンを加速して基板に衝突させる等の工夫が必要となる。更に非晶質状態でダイヤモンドの特性を得ようとする場合には、カーボン膜中に炭素と水素の結合を積極的に利用する方法がとられる。本発明者らは、よりダイヤモンドに近い性質を得るために製造条件を種々検討した結果、水素含有量に最適の値が存在することを見出し本発明に到つた。水素の役割としては、ダイヤモンド状カーボンを安定化せしめるのではなく、存在するダングリングボンドを補障することによって、フォノンの散乱を防止し、熱伝導率を増加するものと考えられる。

#### 実施例 1

反応ガスとして、水素とメタンの混合ガスを用い、第1図の直流グロー放電装置を用い、室温のシリコン基板状に2ミクロンのダイヤモンド状カーボン膜を合成した。第1図で1はアノード、2はカソード、3は直流電源、4は基板である。水素含有量は、圧力を変えることによつても制御できるが、この実験では、全圧を2トールと一定に保ちメタンと水素の混合比を変えて水素含有量を制御している。第2図に合成したダイヤモンド状カーボン膜の熱伝導率の水素の含有量との関係を示す。第2図より、水素含有量が20~30原子パーセントの時熱伝導率が大きく、最大で銅と同程度まで上昇していることが判明した。この条件での特性は、析出速度が毎分100オングルーム、電気抵抗は、 $10^{13}\Omega \cdot cm$ と高絶縁性で、酸・アルカリに耐して不活性であり、硬度も約3000ビツカース硬度と硬い膜である。更に膜表面は、非常に平滑で鏡面状態でくもりのない良好なものであつた。

#### 実施例 2

第3図に示す直流グロー放電装置を用い、実施例1と同じ条件でダイヤモンド状カーボン膜を合成し、熱伝導率を評価した所、実施例1と同様な傾向を得た。ただし、この膜の硬度は約10000ビツカース硬度とほぼダイヤモンド相当の値を示すので、熱伝導率も最大で $600\text{W}/\text{m} \cdot \text{k}$ とダイヤモンドに近い値が得られた。

なお実施例1、2において水素量の定量分析は、カーボン原子数をラザフォード・バックスキー・ターリング法で、水素原子をプロトン・リコイル・ディテクション法で分析し、カーボン原子に対する水素原子比で求めた。更に、赤外吸収スペクトルに現れる $2900\text{cm}^{-1}$ 当りのC-H伸縮モードによるピークの積分強度より、水素量を確認した。

#### (発明の効果)

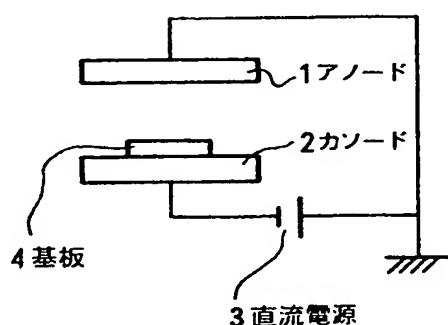
本発明により、高熱伝導性ダイヤモンド状カーボン膜を室温の基板に析出させることができる。水素含有量が20原子パーセント以下かないと30原子パーセント以上のカーボン膜では非常に低い熱伝導性を示し、本発明の効果は非常に大きい。更に、水素を含有しないアモルファスカーボン膜に比べると2桁大きい。

#### 図面の簡単な説明

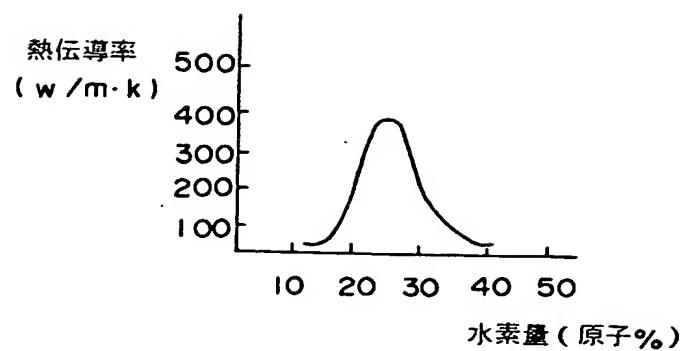
第1図及び第3図は、本発明の方法に直接使用する装置の概略図。第2図は、ダイヤモンド状カーボン膜の熱伝導率と水素の含有量の関係を示す図。

図において、1はアノード、2はカソード、3は直流電源、4はスクリーンメッシュである。

第1図



第2図



第3図

